

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08B 3/00

C08B 3/06

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93117326.4

[45]授权公告日 1999年4月14日

[11]授权公告号 CN 1042940C

[22]申请日 93.9.24 [24]颁证日 99.3.4

[21]申请号 93117326.4

[30]优先权

[32]92.9.24 [33]JP [31]254799/92

[32]92.9.24 [33]JP [31]254800/92

[32]93.7.16 [33]JP [31]176866/93

[32]93.7.26 [33]JP [31]183999/93

[73]专利权人 代科化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 坂志朗 松村裕之 羽生直人

改野喜昭 岩田良太 浅井种美

岛本周

审查员 44 21

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 樊卫民

权利要求书 2 页 说明书 49 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 纤维素乙酸酯及其制备方法

[57]摘要

一种具有极好透明性、过滤性和可纺性的纤维素脂肪酸酯,其中甘露糖和木糖的总摩尔含量占葡萄糖、甘露糖和木糖的至少7%而过滤数量满足特定的要求。这样的纤维素脂肪酸酯使用具有低 α -纤维素含量的浆料作为原料和相对应酯的脂肪酸作为稀释剂,并在制备过程中加入按稀释剂计至少10%(重量)的有机溶剂来制备。通过老化得到的纤维素二乙酸酯被溶于能溶解它的溶剂中,并回收生成的纤维素二乙酸酯。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种纤维素三乙酸酯,其中在该纤维素三乙酸酯中通过分析组成的糖化物所确定的甘露糖和木糖的总摩尔含量占其中葡萄糖、甘露糖和木糖的总摩尔含量的7-30%,以及在开始过滤后20分钟开始的40分钟期间过滤中达到过滤量 P_2 (克)满足以下要求(A):

$$P_2 > -0.14\eta + 86$$

其中 η 为该纤维素三乙酸酯在重量比为91:9的二氯甲烷/甲醇混合物中的6%(重量)溶液的粘度(10^{-3} 帕·秒)。

2.一种纤维素二乙酸酯,其中在该纤维素二乙酸酯中通过分析组成的糖化物所确定的甘露糖和木糖的总摩尔含量占其中葡萄糖、甘露糖和木糖的总摩尔含量的7-30%,以及在开始过滤后20分钟开始的40分钟期间过滤中达到过滤量 P_2 (克)满足以下要求(B):

$$P_2 > -0.16\eta + 40$$

其中 η 为该纤维素二乙酸酯在95%(重量)丙酮水溶液中的6%(重量)溶液的粘度(10^{-3} 帕·秒)。

3.一种制备纤维素三乙酸酯的方法,该方法包括使用 α -纤维素含量为85-93%(重量)的浆料作为原料,将20-100重量份乙酸加入100重量份水含量为5%(重量)的松散浆料中,将得到的混合物在20-50℃下搅拌0.5-2小时,然后将200-400重量份乙酸酐、300-500重量份乙酸和0.5-5重量份酸性催化

剂加到生成的浆料中，随后搅拌混合，使物料升温至 50 - 85 ℃ 并在此温度下保温 20 - 60 分钟进行酰化，在上述制备过程中，加入按稀释剂的重量计为 10 - 90 % 的选自卤代烃、硝基化合物、乙基乙酸溶纤剂和环己酮的有机溶剂。

4.按照权利要求 3 所述制备纤维素三乙酸酯的方法，其中所述的有机溶剂是卤代烃。

5.按照权利要求 3 所述制备纤维素三乙酸酯的方法，其中所述的有机溶剂是硝基化合物。

6.一种制备纤维素二乙酸酯的方法，该方法包括使用 α -纤维素含量为 85 - 93 % (重量) 的浆料作为原料，将 20 - 100 重量份乙酸加入 100 重量份水含量为 5 % (重量) 的松散浆料中，将得到的混合物在 20 - 50 ℃ 下搅拌 0.5 - 2 小时，然后将 200 - 400 重量份乙酸酐、300 - 500 重量份乙酸和 0.5 - 5 重量份酸性催化剂加到生成的浆料中，随后搅拌混合，使物料升温至 50 - 85 ℃ 并在此温度下保温 23 - 80 分钟进行酰化，然后在 $9.8 \times 10^4 - 9.8 \times 10^5$ Pa 压力下将水蒸汽吹入该体系中使体系温度达到 125 - 170 ℃ 以在此温度下水解 3 分钟至 6 小时，然后回收得到的纤维素二乙酸酯，在上述制备过程中，加入按稀释剂的重量计为 10 - 90 % 的选自卤代烃、硝基化合物、乙基乙酸溶纤剂和环己酮的有机溶剂。

7.按照权利要求 6 所述制备纤维素二乙酸酯的方法，其中所述的溶剂是氯代烃或氯代烃与甲醇、乙醇或乙酸的混合物。

说明书

纤维素乙酸酯及其制备方法

本发明涉及纤维素的脂肪酸酯及其制备方法。更具体地说,本发明涉及具有极好透明性、过滤性和可纺性的纤维素的脂肪酸酯,及其由低品级溶解浆料作为纤维素原料的制备方法。

此外,本发明涉及纤维素二乙酸酯及其制备方法。更具体地说,涉及具有极好过滤性和色相的纤维素二乙酸酯,当它溶于溶剂中有极少不溶物,其中,含在用离心法形成的沉降物中的葡甘露聚糖乙酸酯的粒度很小,以及涉及例如由低品级溶解的木浆制备它的方法。

在纤维素衍生物中,纤维素脂肪酸酯,特别是纤维素乙酸酯由于其广泛的应用领域(其中包括布用纤维、卷烟过滤器、塑料、薄膜、涂层材料等)在工业上占有重要的地位。

虽然木浆主要用作制备纤维素的脂肪酸酯的原料,但是高度纯化的高品级溶解的浆料是特别有用的。这是因为当传统的常用的制备方法用于低品级木材溶解浆料时,在溶剂中形成大量不溶物,即所谓的不溶残留物,使可纺性和透明性明显受损,以致需要用过滤来确

保它们的质量。

制备纤维素乙酸酯(它是代表性的纤维素脂肪酸酯)的标准方法基本上包括(1)解聚和离解具有相当高 α -纤维素含量的起始浆和用乙酸喷洒生成的浆料并混合的预处理步骤,(2)使在(1)中得到的预处理过的浆料与含有乙酰、乙酸和乙酰化催化剂(如硫酸)的混合酸反应的乙酰化步骤,(3)老化步骤,即得到的纤维素乙酸酯水解到所希望的乙酰化程度的水解步骤以及(4)使水解后的纤维素乙酸酯沉淀,回收沉淀物并使沉淀物纯化、稳定并干燥的后处理步骤。

为了能够从可低价购买的低品级溶解的浆液制备高质量纤维素酯,已公布了从不同的观点对上述标准方法的各种改进技术。

美国专利 3767642(1973年10月23日取得专利,受让人 CELANESE 公司)公开了通过下列步骤制备有优良透明性、过滤性和可纺性的纤维素乙酸酯:使 α -纤维素含量为92-93%的木材溶解的浆料在稀的乙酸水溶液中离解得到浆料;该浆料进行所谓的浆料预处理,其中除去液体,交替重复用乙酸置换液体;生成的浆料按先有技术方法乙酰化;中和反应体系中所含的硫酸催化剂;反应混合物进行皂化并在125-170°C老化。

此外,美国专利 4306060(1981年12月15日取得专利,受让人 DAICEL 化学有限公司)公开了一种制备有优良透明性、过滤性和可纺性的纤维素乙酸酯的方法,该法包括用常用的干燥法离解有高 α -纤维素含量的高品级溶解的浆料;在少量硫酸作为催化剂存在下,

在高温以便在短时间内使生成的浆料乙酰化；完全中和体系中含有的硫酸催化剂，以及使反应混合物在110—120℃下皂化。此外，它还公开了能利用的低 α -纤维素含量的低品级溶解浆料的方法。

上述技术的共同特征在于，在高温下进行皂化。这样的高温皂化促使半纤维素乙酸酯破坏和/或变形，否则就要损割纤维乙酸酯的特征，因此半纤维素乙酸酯被转变成无害的物质。

公开了许多解决上述问题的努力，其注意力放在低品级木材溶解浆料粕(*pulp sheet*)。由于其高密度，通常难以离解的这一现象，上述现象使浆料在反应介质中分散性差，导致不溶性残留物生成。更具体地说，公开了一种方法，在该法中用湿离解法软化浆料粕以除去在离解中产生作为汽化潜热的热量，用这一方法抑制了浆料的热降解，得到作为富有反应性原料的纤维，因此能使纤维素乙酰化，不会由于未反应的物质和不充分的反应而生成凝胶。此外还公开了一种方法，该法包括在改进的离解器中进行起始浆料的干离解，因此降低了在离解过程中浆料反应性的损耗，达到对乙酰化过程没有任何影响的程度，因此能使纤维素乙酰化，不会由于未反应的物质和不充分反应而生成凝胶。

但是，当上面提到的技术用于 α -纤维素含量低到85—93%的浆料乙酰化时，这一效果不足以避免生成的纤维乙酸酯的过滤性的下降。

同时纤维素乙酸酯是纤维素的有机酸酯之一，其应用分布在许

多领域，包括布用材料、卷烟过滤嘴、塑料、薄膜、涂层材料、药品、食品、化妆品和建筑材料，其产量是纤维素衍生物中最大的，因此在工业上是重要的。

所谓用乙酰作乙酰化剂、乙酸作稀释剂和硫酸作催化剂的乙酸法是制备纤维素二乙酸酯的工业方法的代表性方法。该法包括(1)用解聚、离解法预处理有相当高 α -纤维素含量作为原料的起始浆料，用乙酸喷洒使浆料活化，此后用含有乙酰、乙酸和硫酸的混合酸处理经活化的浆料，得到纤维素三乙酸酯的乙酰化步骤；(2)老化步骤，即水解步骤，使得到的纤维素三乙酸酯水解成具有所希望的乙酰化程度的纤维素二乙酸酯；以及(3)用沉淀法从反应混合物中分离纤维素二乙酸酯，接着纯化、稳定，以及干燥的后处理步骤。本说明书所用的术语“纤维素二乙酸酯”指乙酰化程度为50—57%的纤维素二乙酸酯。此外，术语“乙酰化程度”指按ASTM—D—871规定的方法测定和计算的数值，即通过计算纤维素乙酸酯的乙酰基含量作为乙酸数量所得到的数值。

用上述方法制备的纤维素二乙酸酯再次溶于溶剂(如丙酮)，模制，然后用作商业产品。

已从不同的观点出发提出了许多改进技术，以便从含有低 α -纤维素含量的低品级木材溶解浆料通过上面提到的基本步骤制备高质量的纤维素二乙酸酯。

日本专利公开—ANo. 501/1987(1987年1月6日出版)公开

了色相极好的纤维素乙酸酯可通过用溶剂预先使浆料溶胀由用于制备粘胶和纤维素醚的含低 α -纤维素含量的起始浆料制备。

此外，美国专利 3846403(1974 年 11 月 5 日取得专利，受让人 CANADIAN CELLULOSE 公司)公开了在纤维素酯的制备中其特性不次于由较纯的纤维素原料制备的纤维素酯可由浆料与不同于目的羧酸的酯化剂即低碳链烷酸反应得到，在与目的低碳烷酸酐反应前生成半纤维素酯。按照这一技术，高质量的纤维素酯甚至可由半纤维素含量远大于 5%，即高达 8%、10%，甚至更高的起始浆料得到。

但是，在上述日本专利公开—A No 501/1987 中描述的技术是一种用于改进由低品级木材溶解浆料制备的纤维素乙酸酯的色相的技术，因此没有提到改进其他物理性质的效果。此外，当使用 α -纤维素含量为 90%或 90%以下的浆料时，该技术的不足是获得的效果不大。

另一方面，美国专利 3846403 公开了，甚至当起始的浆料的半纤维素含量为 10%或 10%以上时，也可改进物理性质，且叙述了在过滤性方面的改进的和相对于纤维三乙酸酯降低不溶性残留物的重量的影响，但是它与本发明的内容，即纤维素二乙酸酯不同。因此，关于纤维素二乙酸酯的性质还不清楚。

通常，具有高 α -纤维素含量的高品级木材溶解浆料用作纤维素原料。但是，由于节约全球资源和由纸浆厂产生的环境污染，得到

大量高级木材溶解浆料将变得困难，因此向低品级的木材溶解浆料的转变被认为是不可避免的。

当用先有技术的方法由低品级木材溶解浆料制备纤维素二乙酸酯时，所得到的纤维素二乙酸酯在溶于溶剂时生成大量不溶物，引起各种问题，如产品的透明性下降，黄色加深以及纺丝步骤前过滤特性明显下降等。起始浆料的 α -纤维素含量和由此浆料制备的纤维素二乙酸的性质之间有关联，因此，当仅仅从化学因素的观点讨论浆料的乙酰化适用性时， α -纤维素含量为93%或93%以下的起始浆料的使用只得到很差的纤维素二乙酸酯，由于在溶剂(如丙酮)中不溶物的数量明显增加，实际上它不能用作商业产品。

对上述不溶物已进行了各种研究，可找到丰富的有关文献。此外，应指出起始浆料中含有的半纤维素可参与生成不溶物〔参见例如 Ueda et al., *J, Japan Wood Research Soc.*, 34(4), 346—353 (1988)〕。

因此，为了制备含有很少不溶物组分的纤维素二乙酸酯，认为有必要采用(1)含有低半纤维素含量的高度纯化的高级木材溶解的浆料作为原料的方法或者(2)减少或除去由低品级溶解浆料制备的纤维素二乙酸酯中的不溶物的方法。

前一方法，即使用高级木材溶解浆料作为原料实际上是工业上采用的。但是，通过从中除去半纤维素来纯化浆料不仅涉及由木材作为原料制备的浆液的产率下降导致生产费用增加，而且从有效

利用全球资源的观点出发也被认为是不希望的。此外,甚至不能说由高纯度的浆料制备的纤维素乙酸酯中的溶剂不溶物的含量就是足够低的,而预计为了改进质量还要进一步降低。

本发明人收集在由含低 α -纤维素含量的低品级木材溶解浆料乙酰化得到的反应混合物中大量存不溶性残留物并对该残留物进行了广泛的研究。作为研究的结果,他们已确定,不溶性残留物是一种含纤维素三乙酸酯和葡甘露聚糖三乙酸酯的共生体。而且,我们已确定,这一不溶性残留物仍保持木材浆料纤维的形式,虽然它在乙酰化体系中被相当大地溶胀。

在这一数据基础上,本发明人研究了具有低 α -纤维素含量的低品级木材溶解浆料中所含的乙酰化的葡甘露聚糖在各种溶剂中的溶解度,发现不溶性残留物的数量可在这种情下降低:通过在用作乙酰化稀释剂的乙酸的一部分被有机溶剂代替的体系中进行乙酰化,通过在反应进行中把作为第三组分的有机溶剂加入到反应体系中,然后继续反应,或通过在反应完成后把作为第三组分的有机溶剂加到体系中的方法,葡甘露聚糖乙酸酯可不从反应溶液中除去而保留在其中,因此,可由具有远低于按先有技术传统使用的浆料的 α -纤维素含量的低品级木材溶解浆料制备具有极好过滤性、透明性的可纺性的纤维素乙酸酯。此外,还发现该法可用于制备其他纤维素脂肪酸酯。本发明在这些发现的基础上完成。

因此,本发明的第一个实施方案提供一种用低 α -纤维素含量

的浆料作为原料和对应酯的脂肪酯作为稀释剂制备纤维素的脂肪酯的方法，该法包括在制备过程中的某些制备步骤中加入按稀释剂数量计至少 10% (重量) 的有机溶剂。

此外，本发明的第二个实施方案提供纤维素与脂肪酸的三酯或二酯，其中在三酯或二酯中甘露糖和木糖的总摩尔含量(如用组成的糖化物的分析确定的)占其中葡萄糖、甘露糖和木糖的总摩尔含量的至少 7%，优选 7—30%，在下面描述的一定条件下在过滤开始后 20 分钟开始的 40 分钟的期间内过滤中达到的过滤量 P_2 (克) 值满足以下要求(A)或(B)：

(A) 对于纤维素与脂肪酸的三酯来说，

$$P_2 > 0.14\eta + 86;$$

(B) 对于纤维素与脂肪酸的二酯来说，

$$P_2 > -0.16\eta + 40$$

[其中 η 为在规定的溶剂中的三酯或二酯的 6% 溶液的粘度 ($10^{-3} \text{N} \cdot \text{S}/\text{m}^2$)，用下面将描述的方法确定]。

按照本发明，纤维素的脂肪酯具有极好的过滤性，尽管通过脂肪酯的组成糖化物的分析确定它含有大量的木糖和甘露糖。

本发明者已广泛研究了由具有低 α -纤维素含量的低品级木材溶解浆料制备高质量的纤维素二乙酸酯。因此，他们已发现当溶于溶剂(如丙酮)时显著减少剩余的不溶物的数量的纤维素二乙酸酯，它有极好的过滤性和透明性，其特征在于，构成不溶物的葡甘露

聚糖乙酸酯的粒度非常小，即有相当于由高品级的木材溶解浆料制备的纤维素二乙酸酯的质量，尽管它由低品级的木材溶解浆料制备。本发明在这一发现的基础上完成。

因此，本发明的第三个实施方案提供一种包括起始浆料乙酰化步骤和乙酰化的浆料老化步骤制备纤维素二乙酸酯的方法，它包括取出在老化步骤中处理过的纤维素二乙酸酯，将取出的纤维素二乙酸酯溶于可溶解它的溶剂中以及回收生成的纤维素二乙酸酯，用该法制备的纤维素二乙酸酯有极好的质量。

按照本发明，纤维素二乙酸酯的质量如过滤性、透明性等等可通过这样的方式改进：对生成不溶物有大影响的半纤维素不从体系中除去而保留在其中。这种现象大概是因为丙酮不溶物当它溶解在溶剂中时，经受了结构变化而溶解在丙酮中，再次例如用沉淀法回收。

按本发明的制备方法不仅可用于改进传统工业方法制备的纤维素二乙酸酯的质量，而且还可甚至由含有大量半纤维素的低品级木材溶解浆料制备有满意质量的纤维素二乙酸酯，而先有技术不能得到任何有满意质量的纤维素二乙酸酯，这是由于半纤维素生成不溶物的缘故。

此外，本发明的第四个实施方案提供有不同物理性质的纤维素二乙酸酯。具体地说，提到用以下(a)至(f)表示的纤维素二乙酸酯。

(a)纤维素二乙酸酯，其木糖和甘露糖总摩尔份数占木糖、甘露

糖和葡萄糖的总摩尔份数至少 3.3%的(通过分析纤维素二乙酸酯的组成糖化物确定),在 8000 转/分、15°C 下 2%(重量)纤维素二乙酸酯的丙酮溶液经离心分离 30 分钟形成的沉降物的数量按在该溶液中含有的纤维素二乙酸酯的总量计不大于 0.2%,以及在 50000 转/分、15°C 下 2%(重量)纤维素二乙酸酯的丙酮溶液经离心分离 3 小时形成的沉降物的数量按在该溶液中含有的纤维素二乙酸酯的总量计至少为 1.1%。

具体地说,提到一种纤维素二乙酸酯,其中在 8000 转/分、15°C 下 2%(重量)纤维素二乙酸酯的丙酮溶液经离心分离 3 分钟形成的沉降物的数量按在 50000 转/分、15°C 下 2%(重量)纤维素二乙酸酯的丙酮溶液经离心分离 3 小时形成的沉降物的数量计不大于 15%。

(b)纤维素二乙酸酯,其木糖和甘露糖的总摩尔份数占木糖、甘露糖和葡萄糖的总摩尔份数至少 3.3%的(通过分析纤维素二乙酸酯的组成糖化物确定),KW 值不大于 200(通过下面将描述的方法测定),以及在 50000 转/分、15°C 下 2%(重量)纤维素二乙酸酯的丙酮溶液经离心分离 3 小时形成的沉降物的数量按该溶液中含有的纤维素二乙酸酯的总数计至少为 1.1%。

(c)纤维素二乙酸酯,其木糖和甘露糖的总摩尔份数占木糖、甘露糖和葡萄糖的总摩尔份数至少 3.3%(通过分析纤维素二乙酸酯的组成糖化物确定),在 2 毫升含有 4.9%(重量)电解质的 1%(重量)纤维素二乙酸酯的丙酮溶液中含有颗粒直径范围为 5.04×64.0

微米的不溶物的总体积不大于 5×10^{-6} 立方厘米(用电阻法测定), 以及在 50000 转/分、 15°C 下 2%(重量)纤维素二乙酸酯的丙酮溶液经离心分离 3 小时形成的沉降物数量按该溶液中含有的纤维素二乙酸酯的总量计至少为 1.1%。

(d) 纤维素二乙酸酯, 其木糖和甘露糖的总摩尔份数占木糖、甘露糖和葡萄糖的总摩尔份数至少 3.3%(通过分析纤维素二乙酸酯的组成糖化物确定), 光雾(*haze*)值不大于 20(用 ASTM D-1044 (1973) 规定的方法测定), 以及在 50000 转/分、 15°C 下 2%(重量)纤维素二乙酸酯的丙酮溶液经离心分离 3 小时形成的沉降物数量按该溶液中含有的样品总量计至少为 1.1%。

(e) 纤维素二乙酸酯, 其在沉降物中甘露糖的含量占沉降物中木糖、甘露糖和葡萄糖的总摩尔份数的至少 10%, 该值通过分析在 50000 转/分、 15°C 下 2%(重量)纤维素二乙酸酯的丙酮溶液经离心分离 3 小时形成的沉降物的组成糖化物确定, 以及其在沉降物中的甘露糖含量不大于木糖、甘露糖和葡萄糖在沉降物中的总摩尔份数的 3%, 该值通过分析在 8000 转/分、 15°C 下 2%(重量)纤维素二乙酸酯的丙酮溶液经离心分离 30 分钟形成的沉降物中的组成糖化物确定。

(f) 满足以下(A)至(H)的纤维素二乙酸酯:

(A) 木糖和甘露糖的总摩尔份数占木糖、甘露糖和葡萄糖的至少 3.3%, 该值通过分析纤维素二乙酸酯的组成糖化物确定,

(B)在 8000 转/分、15℃下 2%(重量)纤维素二乙酸酯的丙酮溶液经离心分离 30 分钟形成的沉降物的数量按该溶液中含有的纤维素二乙酸酯的总量计不大于 0.2%，

(C)通过分析在 8000 转/分、15℃下 2%(重量)纤维素二乙酸酯的丙酮溶液经离心分离 30 分钟形成的沉降物的组成糖化物确定，沉降物中甘露糖的含量不大于沉降物中木糖、甘露糖和葡萄糖的总摩尔份数的 3%，

(D)在 50000 转/分、15℃下 2%(重量)纤维素二乙酸酯的丙酮溶液经离心分离 30 小时形成的沉降物的数量按该溶液中含有的纤维素二乙酸酯的总量计至少为 1.1%。

(E)在 8000 转/分、15℃下 2%(重量)纤维素二乙酸酯的丙酮溶液经离心分离 30 分钟形成的沉降物的数量按在 50000 转/分、15℃下 2%(重量)纤维素二乙酸酯的丙酮溶液经离心分离 3 小时形成的沉降物数量计不大于 15%，

(F)KW 值不大于 200，该值用下面将描述的给定方法测定，

(G)在 2 毫升含有 4.9%(重量)电解质的 1%(重量)纤维素二乙酸酯的丙酮溶液中含有颗粒直径范围为 5.04×64.0 微米的不溶物的总体积不大于 5×10^{-6} 立方厘米，该值用电阻法测定，

(H)光雾值不大于 20，该值用 ASTM D-1044(1973)规定的方法测定。

另外，这些纤维素二乙酸酯中每一个都可为这样的纤维素二乙

酸酯，即通过分析在 50000 转/分、15℃ 下离心分离 2% (重量) 的丙酮溶液 3 小时确定，甘露糖的含量占木糖、甘露糖和葡萄糖的总摩尔份数的至少 10%。

虽然制备这些纤维素二乙酸酯中的每一种的方法不特别限制，但优选的是通过按本发明的第三实施方案的方法生产纤维素二乙酸酯，因为该纤维素二乙酸酯可很容易由起始的低品级木材溶解浆料生产。

下文给出的详细描述中有关本发明的进一步的范围和应用性将变得很清楚。但是，应该理解，虽然说明了本发明优选的实施方案，但给出详细的描述和具体的实施例仅仅是为了说明，因为在本发明的精神和范围内进行的各种改变和改进对于本专业熟练的技术人员从这一详细的描述中将变得很明显。

现在将描述本发明第一实施方案的方法。

现在将描述纤维素乙酸酯，尤其是纤维素三乙酸酯或纤维素二乙酸酯的制备，作为本发明第一实施方案的方法的例子。

在制备本发明的纤维素乙酸酯方法中用作纤维素原料的木材溶解浆料是 α -纤维素含量为 85—93% (重量) 的低品级木材溶解浆料。这样的浆料通常以浆粕 (sheet) 形式购买，优选的浆粕的基重为 300—850 克/米²、密度为 0.40—0.50 克/立方厘米和崩裂强度为 50—350 千帕，虽然使用的浆粕并不限于有这样的特征。

虽然反应前起始浆料的预处理不总是需要的，但它是一个常见

的实践。例如,浆料在离解器中处理得到松散(*fluffy*)浆料。该松散浆料通过如下预处理进行活化:例如,用20—100份重量乙酸喷洒100份重量松散浆料,得到的混合物在20—50℃下在装有搅拌器的气密封闭的容器中搅拌0.5—2小时(预处理步骤)。

然后将200—400份重量乙酸酐(作为乙酰化剂)、300—500份重量乙酸和0.5—5份重量酸性催化剂加到生成的浆料中,随后搅拌混合。不特别限制乙酰化催化剂,就它加速乙酰化来说可为任何一种。催化剂包括硫酸和高氯酸,其中硫酸是优选的。虽然这些酸的加入顺序不特别限制,但催化剂在乙酸或乙酸酐预先混合的状态下加入是适合的,因为当催化剂与浆料接触时就出现离解。物料由于反应产生热量积累,因此要控制物料的温度以便按几乎不变的比率上升,用这一方法在20—60分钟内使物料最终达到50—85℃。生成的物料在这一温度下维持3—20分钟使纤维素乙酰化,从而得到纤维素三乙酸酯(初级纤维素乙酸酯)(乙酰化步骤)。

然后,为了制备纤维素二乙酸酯(二级纤维素乙酸酯),将上述的纤维素三乙酸酯水解(皂化或老化)。更具体地说,中和乙酰化反应混合物中含有的乙酰化催化剂,然后在1—10公斤/厘米²($9.8 \times 10^4 \text{ Pa} - 9.8 \times 10^5 \text{ Pa}$)压力下将水蒸汽吹入该体系,使体系温度达到125—170℃的范围。该体系最好在这一温度下维持借此纤维素三乙酸酯的乙酰基被水解,得到期望乙酰化程度的纤维素二乙酸酯(老化或水解步骤)。

在老化或水解步骤完成后,将反应混合物送入稀的乙酸水溶液

中生成沉淀,并回收、洗涤、纯化和干燥该沉淀(后处理步骤)。

按照本发明,可在上述预处理、乙酰化、老化和后处理中任何一步加入有机溶剂。另一方面,它可在其许多步骤中加入。加入的有机溶剂的数量按稀释剂(如乙酸)的数量计至少10%(重量),优选10—90%(重量),更优选30—70%(重量)。

上面提到的方法是一种按乙酸法进行的方法,它是制备纤维素乙酸酯的代表性方法,它可作各种改进。

正如上述,按本发明的方法的特征之一是使用与目的纤维素酯相对应的脂肪酸作为反应和稀释剂。

按本发明的方法的其他特征是在任一步骤中加入作为第三组分的有机溶剂,例如按乙酸法的预处理、反应和沉淀回收中的一个步骤。有机溶剂加入的具体方法不特殊限制。虽然有机溶剂的加入可在乙酸中的预处理—活化步骤进行,但在这一步加入会妨碍浆料纤维的溶胀,延缓乙酰化或使通过在反应体系中有效地通过乙酰化逐渐产生的低度取代的纤维素乙酸酯难于溶解。因此,作为第三组分的有机溶剂最好在乙酰化步骤中加入,在木材溶解浆料的乙酰化已相当程度进行的步骤中加入也是优选的。然后,进一步进行乙酰化,与脂肪酸形成纤维三酯。按这样的方法,含有高度取代的纤维素脂肪酸酯和葡甘露聚糖的脂肪酸酯组成的不溶物可有效地离解和溶解。另一方面,有机溶剂可在老化或后处理步骤中加入。

用于本发明作为第三组分的有机溶剂可为任何有机溶剂,只要

它不妨碍目的酯化反应。有机溶剂最好是对葡甘露聚糖乙酸酯有高溶解能力的有机溶剂，特别是一种显示有一个或两个双极基团的非质子化合物，如卤素—碳链、羰基、硝基、硫—氧链、醚链等，熔点为50°C或50°C以下，并能与用作稀释剂的脂肪酸按任意比例溶混。用于本发明的优选的有机溶剂的例子包括卤化烃类如二氯甲烷（亚甲基氯化物）、氯仿、四氯化碳、1,1,2,2—四氯乙烷、三氯乙烯和二氯乙酸；硝基化合物溶剂，如硝基甲烷、硝基乙烷和1—硝基丙烷；以及乙基乙酸溶剂和环己酮。

当有机溶剂加到体系中引起麻烦时，例如当体系由于在中和、老化或沉淀步骤中加入水引起相分离时，可在适当的步骤中用加热或排空的方法从反应体系中除去部分或全部有机溶剂，此时有机溶剂的沸点低于稀释剂的沸点。此外，在反应完成后加入有机溶剂，可用洗涤、加热、抽空等方法除去。

用本发明的方法制备的纤维素脂肪酸酯除上面的纤维素乙酸酯外包括纤维素丙酸酯、纤维素丁酸酯、纤维素乙酸酯丙酸酯和纤维素乙酸酯丁酸酯。这些酯都可以上述制备纤维素乙酸酯相同的方式一一制备，除使用所希望比例的一种或多种相应的脂肪酸代替乙酸外。

现在按本发明的第二实施方案描述纤维素与脂肪酸的三酯或二酯。

按本发明的第二实施方案组成的糖化物的分析方法和条件如下：

(1) 方法

组成的糖化物的分析按醛醇乙酸酯法进行〔参见 *Borchtaalt, L. G. ; Piper, C. V. : Tappi, 53, 257—260 (1970)*〕。

(2) 测试条件

气相色谱仪：岛津 GC-7A 气相色谱仪

色谱柱：10% *Silar 10C* 柱 (2 米)

注射器温度：250℃

色谱柱温度：230℃

载气：氮气 (40 毫升/分)

每一含量用三次分析得到的数值平均来确定。按本发明的纤维素脂肪酸酯是这样的酯，其中酯中甘露糖和木糖的总摩尔含量占酯中葡萄糖、甘露糖和木糖的至少 7%。

用如下方法测定过滤物数量和 6% 溶液的粘度：

(i) 过滤物数量

将纤维素酯(如纤维素乙酸酯)以一定浓度溶解在一定溶剂中制备的纤维素酯的溶液在一定温度、恒定压力下通过一定的滤布(直径 15 毫米, 过滤面积 1.77 厘米²), 测定过滤物数量。在开始过滤后 20 分钟期间过滤得到的过滤物数量用 P_1 (克) 表示, 在 40 分钟过滤期间得到的过滤物数量(从过滤开始后 20 分钟至过滤开始后 60 分钟)用 P_2 (克) 表示。纤维素与脂肪酸的三酯和纤维素与脂肪酸的二酯在溶剂中的溶解度是不同的, 以致三酯使用的条件与二酯使用的条件是不同的。每一酯的条件在表 1 中给定。

表 1

| | 溶 剂 | 浓 度 | 温 度 | 过 滤 布 | 压 力 |
|----------------|----------------------------------|-----|------|--|--|
| 纤维素与脂肪酸 的三酯 | 二氯甲烷/甲 醇 (91 : 9) (重量比) | 16% | 25°C | 三层衬衣布 (S618) | 3公斤/ 厘米 ² ($29.4 \times 10^4 Pa$) |
| 纤维素与脂肪酸 的二酯 | 95%丙酮水 溶液 | 20% | 30°C | 2层衬衣布 (S618) 和 1层夹在其中的法兰绒 布 (№9 A) | 2公斤/ 厘米 ² ($19.6 \times 10^4 Pa$) |

本发明的纤维素与脂肪酸的三酯有满足上述要求(A)的过滤物数量 P_2 (克),以及本发明的纤维素与脂肪酸的二酯有满足上述要求(B)的过滤物数量 P_2 (克)。

(ii)6%溶液的粘度

纤维素与脂肪酸的三酯或纤维素与脂肪酸的二酯完全溶于相同的溶剂中,如按浓度6%用于测定过滤物数量的溶剂。得到的溶液在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 使用 Ostwald 粘度计测定下降时间(t_1 ,秒)。此外,还用相同的粘度计在 25°C 测定有已知绝对粘度 η_2 ($10^{-3}\text{N} \cdot \text{S}/\text{m}^2$)和密度 D_2 (克/毫米)的标准液的下降时间(t_2 ,秒)。用下式计算样品溶液的粘度 η_1 ($10^{-3}\text{N} \cdot \text{S}/\text{m}^2$):

$$\eta_1 = [\eta_2 / (D_2 \times t_2)] \times D_1 \times t_1$$

其中 $\eta_2 / (D_2 \times t_2)$ 是所用粘度计固有的换算因子; D_1 是要测样品溶液的密度,计算中为 1.235 克/毫升(对于纤维与脂肪酸的三酯)和 0.823 克/毫升(对于纤维素与脂肪酸的二酯)。

当颗粒杂质对过滤器的堵塞减少,用上述方法测定的 P_2 值增加,它可作为纤维素酯过滤性的标志。同时, P_2 值受样品溶液的粘度影响,因此较低粘度的样品溶液得到较大的 P_2 值。具有满足上述要求(A)或(B)的粘度和过滤物数量 P_2 的本发明的纤维素脂肪酸酯是

有优良过滤性的产品,不用说还有适宜的粘度,虽然通过分析组成糖化物确定它含有大量木糖和甘露糖。

现在简单描述按本发明第三实施方案制备纤维素二乙酸酯的方法。

作为纤维素原料的浆料被离解,并用乙酸喷洒,然后搅拌得到的混合物进行预处理。预处理过的浆料用含有乙酸酐、乙酸和酸性催化剂的混合酸处理,得到纤维素三乙酸酯(乙酰化步骤)。在这一步骤中使用的乙酸酐、乙酸和酸性催化剂的数量和反应温度可与传统的方法中使用的相同。将得到的纤维素三乙酸酯部分水解成所希望的乙酰化程度的纤维素二乙酸酯(老化或水解步骤)。老化得到的纤维素二乙酸酯被溶于可溶解它的溶剂中,此后再回收生成纤维素二乙酸酯,并用传统的方法干燥。

用于本发明的起始浆料的 α -纤维素含量可为任一含量,只要为85%或85%以上。本发明的方法在透明性、过滤性等方面改进由这样的浆料制备的纤维素二乙酸酯是有效的。当使用 α -纤维素含量为约85—93%并含有大量半纤维素的低品级木材溶解浆料时,本发明的效果是特别显著的,虽然所用的起始浆料不限于这样的低品级浆料。

在溶解老化得到的纤维素二乙酸酯中所用的溶剂不特别限制,而可为对纤维素二乙酸酯有高溶解能力的任何溶剂。当使用氯化烃类(如二氯甲烷、氯化乙烯、氯仿或1,1,2,2-四氯乙烷)或与极性溶

剂(如甲醇、乙醇或乙酸)的混合物时,本发明的效果特别显著。使用的溶剂在量上要能足够溶解纤维素二乙酸酯。此外,溶解和回收的条件(如温度和浓度)不特别限制。

按本发明的第三实施方案的方法制备的纤维素二乙酸酯具有包括显著减少不溶物数量(当在溶剂中(丙酮)溶解时)、构成不溶物的葡甘露聚糖乙酸酯的极小粒度、很优良的过滤性和透明性在内的质量,它相当于由高级木材溶解浆料制备的纤维素二乙酸酯的质量,尽管用低级木材溶解浆料作原料。

现在按本发明第四实施方案描述纤维素二乙酸酯

按本发明第四实施方案的纤维素二乙酸酯特征为具有上述各种物理性质。该纤维素二乙酸酯的各种物理性质数值测定如下。

(i)组成糖化物的分析:

按醛醇乙酸酯法进行这一分析,它包括纤维素样品的水解步骤、用氢硼化钠还原生成的样品的步骤和还原样品在乙酸酐/吡啶体系中乙酰化步骤,组成糖化物的比例在气相色谱结果的基础上计算[参见 *L. G. Borcharclt and C. V. Piper, Tappi, 53, 257—280 (1970)*]]。

气相色谱的条件如下:

气相色谱仪:岛津 GC-7A 气相色谱仪

色谱柱:10% *Silar 10C* (2米) 注射器温度:250°C

色谱柱温度:230°C

载气: 氮气(50 毫升/分钟)

注入量: 5 微升

(ii) 沉降物数量

在测定离心分离形成的沉降物数量中用于溶解纤维素二乙酸酯的溶剂是丙酮, 它对纤维素二乙酸酯有高的溶解能力。在 15°C 下测定离心分离形成的沉降物数量中, 该沉降物的数量通过在每一离心分离条件下分离沉降的组分的方法测定。用相同的溶剂在相同的条件下再离心分离沉降物, 以便洗涤沉降物并测量洗涤后的沉降物的数量。

(iii) KW:

将纤维素二乙酸酯溶于 95% 丙酮水溶液中制备的浓度为 20% 的溶液在 30°C 下通过给定的滤布(直径 15 毫米、过滤面积 1.77 厘米²) 进行过滤, 测定在恒定压力(2 公斤/厘米²)($19.6 \times 10^4 \text{ Pa}$) 下通过滤布的滤液的数量。过滤度(KW)用下式计算

$$KW[(2 - (P_2/P_1))/(P_1 + P_2)] \times 10^4$$

其中 P_1 为过滤开始后 20 分钟期间内回收的滤液的数量(毫升), P_2 为从过滤开始后 30 分钟至过滤开始后 60 分钟的 40 分钟期间内回收的滤液的数量(毫升)。

因为 KW 值表示在纤维素二乙酸酯样品的溶液中不溶物的含

量，它可作为过滤性的标志。按上式， KW 值越小意味着溶液中不溶物含量越低，其过滤性越好。

(iv) 不溶物总体积：

通过用电阻法测定不溶物的粒度分布的方法来计算该样品在稀溶液中含有的不溶物总体积。电阻法是这样一种方法，它包括使分散在电解质溶液中的颗粒通过小孔，恒定电流和电解质溶液一起在负压下加到小孔上，并测定颗粒通过小孔时出现的小孔电阻的变化。更具体地说，该法利用这一现象：当颗粒通过小孔时，对应于每一颗粒的电解质溶液的体积受到排斥，电阻以受排斥的电解质溶液的数量成比例增加，以及该法包括测定作脉冲的电阻的变化，以确定通过小孔的颗粒数和体积。

在本发明中，将样品的稀溶液的浓度调到 1% (重量)。2 毫升稀溶液中含有的颗粒直径范围为 5.04—64.0 微米的不溶物的总体积通过使用 4.9% 一种电解质的丙酮溶液作为按上述方法测定的溶液进行测定。

(V) 光雾值用 ASTM D—1044(1973) 规定的方法测定。按该法，用光照射样品溶液，确定不规则反射光的强度。光雾值越低意味着样品的透明性越优良。

按本发明第一和第二实施方案纤维素的脂肪酸酯有优良的透明性、过滤性和可纺性，它是背景技术不能达到的，虽然它是由低 α -纤维素含量的低品级木材溶解浆料制备的。因此，本发明能高水平

地利用低品级木材溶解浆料，而按照先有³技术这是不可能的。此外，按本发明第一实施方案的方法可在不对先有技术制备的纤维素的脂肪酸酯的方法作任何重大改变的情况下进行，因此在经济上是有好处的。

按本发明第三实施方案，可这样制备具有极好过滤性和透明性的纤维素二乙酸酯：纤维素二乙酸酯中的半纤维素不需从体系中除去而保留在其中。

此外，按照本发明第三或第四实施方案的纤维素二乙酸酯的质量等于或优于由高品级木材溶解浆料作为原料制备的纤维素二乙酸酯的质量，甚至当低品级木材溶解浆料用作原料时。因此，从它能利用先有技术不能用的低品级木材溶解浆料的观点看，本发明是十分有价值的。

实施例

现在参考以下实施例更详细在描述本发明，不应把这些实施例作为对本发明范围的限制。除非另加说明，实施例中所有的份数和百分数都以重量表示。

实施例 A-1—A-10 和对比例 A-1

用亚硫酸盐法制备的溶解浆料(α -纤维素含量:87.5%)在普通混合器中用水离解，用丙酮置换水后干燥，得到水含量为5%的浆料。将生成的浆料送入预处理机中，在这里将100份乙酸均匀地喷洒在水含量为5%的100份浆料上，随后在40°C下混合30分钟，以便

预处理和活化浆料。

分开制备含有 250 份乙酸酐、375 份乙酸和 1.0 份硫酸的混合物，冷却到 12°C 并置于捏合机乙酰化器中。上述制备的经预处理和活化的浆料送入该该乙酰化器中，随后搅拌混合。

由于乙酸酐与浆料带入的水反应和乙酸酐与纤维素反应，乙酰化器的物料产生热量积累，因此物料的温度通过外部冷却来控制，以致在 60 分钟内温度从约 16°C（开始）上升到 77°C。将 125 份有机溶剂（参见表 A-1）加到该乙酰化器中，生成的混合物在 77°C 下进一步保持 12 分钟进行乙酰化。

将得到的反应混合物离心分离（在 7000 转/分，30 分钟）回收不溶物，并测定得到的纤维素三乙酸酯的不溶残留物含量。纤维素三乙酸酯的乙酰化程度和不溶残留物含量都为约 61%。每一乙酰化中制备的产物的不溶残留物含量在表 A-1 中给出。在对比例 A-1 中，不加有机溶剂。正如从表 A-1 给出的不溶残留物含量可理解到，纤维素三乙酸酯的过滤性可通过加入有机溶剂得到改进，得到有优良透明性的纤维三乙酸酯产物。

表 A-7

| | 实施例 | | | | | | | | | | |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|--------|------|-------------------|
| | 对比例 | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 | A-5 | A-6 | A-7 | A-8 | A-9 | A-10 |
| 有机溶剂 | 无 | 二氯甲烷 | 氯仿 | 四氯化碳 | TCE | 二氯乙酸 | 硝基甲烷 | 硝基乙烷 | Z-硝基丙烷 | ECA | 环己酮 |
| 乙酰化程度 (%) | 61.2 | 60.8 | 61.2 | 61.0 | 60.5 | 61.1 | 61.0 | 60.6 | 61.0 | 60.7 | 60.9 ^① |
| 不溶残留物含量 (%) | 13.0 | 4.0 | 5.6 | 6.0 | 4.5 | 0.8 | 0.6 | 3.0 | 7.1 | 6.8 | 7.5 |

TCE: 四氯化碳 (下文同样适用)

ECA: 乙基乙酸溶剂 (下文同样适用)

就实施例 A-1、A-2、A-5 和 A-6 和对比例 A-1 中制备的纤维素三乙酸酯来说, 在表 A-2 中给出甘露糖和木糖的总摩尔数量(通过分析组成糖化物确定)、过滤数量(P_2)和 6% 溶液和粘度(η)。在实施例 A-1、A-2、A-5 和 A-6 中制备的纤维素三乙酸酯是满足要求: $P_2 > -0.14\eta + 86$ 的产物。

表 A-2

| | 对比例 | 实施例 | | | |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| | A-1 | A-1 | A-2 | A-5 | A-6 |
| 甘露糖+木糖(% (摩尔)) | 9.2 | 9.3 | 9.1 | 8.9 | 8.8 |
| P_2 (克) | 34 | 48 | 45 | 49 | 48 |
| η ($10^{-3} \text{N} \cdot \text{S}/\text{m}^2$) | 340 | 320 | 325 | 335 | 332 |

实施例 A-11—A-20 和对比例 A-2

用亚硫酸盐法制备的溶解浆料(α -纤维素含量:87.5%)用双盘式盘磨碎机离解。将松散和离解的浆料干燥到水含量为 5%。将生成的浆料送入预处理机, 在那里将 100 份乙酸均匀地喷洒在 100 份水含量为 5% 的浆料上, 随后在 40°C 下混合 30 分钟, 以便预处理和活化浆料。分别地, 制备含有 250 份乙酸酐、375 份乙酸和 1.0 分硫酸的混合物, 冷却到 12°C, 并置于捏合机乙酰化器中。将上述制备的经预处理和活化的浆料送入乙酰化器中, 随后搅拌混合。

由乙酸酐与浆料带入的水反应和乙酸酐与纤维素反应, 乙酰化

器的物料产生热量积累,因此通过外部冷却来控制物料的温度,以致在60分钟内温度从约16°C(开始)上升到77°C。将125份有机溶剂(参见表A-3)加到乙酰化器中,生成的混合物在77°C下进一步保持12分钟进行乙酰化。在对比例A-2中不加有机溶剂。

然后,利用反应热从反应混合物中除去有机溶剂。将10份20%乙酸镁水溶液加到生成的体系中,用这一方法完全中和该体系中含有的硫酸,使该体系处于含有过量乙酸镁的状态。将完全中和的反应混合物转移到高压釜中,并将表压为5公斤/厘米²($49 \times 10^4 \text{ Pa}$)的水蒸汽吹入气密封闭状态的高压釜中,使高压釜中的物料的温度在约60分钟内上升到150°C。物料在150°C下保持50分钟,并逐渐充入户外空气,使其温度降到100°C。将乙酸的稀水溶液在激烈搅拌下加到反应混合物中,分离片状纤维素二乙酸酯,回收它,用水彻底洗涤并干燥。

如此得到的片状纤维素二乙酸酯的乙酰化程度约为55%,其粘度和过滤数量如表A-3给出。由这此结果可清楚看到,所得到的纤维素二乙酸酯是有优良过滤性的可纺性的产物。

此外,实施例A-11、A-12、A-15和A-16以及对比例A-2中制备的纤维素二乙酸酯中的甘露糖和木糖的总摩尔含量分别为7.5、7.2、7.0、7.1和7.3%(通过分析组成糖化物确定)以及纤维素二乙酸酯的过滤数量列入表A-3。实施例A-11、A-12、A-15和A-16中制备的纤维素二乙酸酯是满足要求: $P_2 > -0.16\eta + 40$ 的产物。

表 A-3

| | 买施例 | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|--------|------|------|------|
| | 对比例 | A-2 | A-11 | A-12 | A-13 | A-14 | A-15 | A-16 | A-17 | A-18 | A-19 | A-20 |
| 有机溶剂 | 无 | 二氯甲烷 | 氯仿 | 四氯化碳 | TCE | 二氯乙醚 | 硝基甲烷 | 硝基乙烷 | γ-硝基丙烷 | ECA | 环己酮 | |
| 乙酰化程度 (%) | 54.1 | 55.4 | 55.0 | 54.8 | 54.5 | 55.0 | 54.3 | 54.8 | 55.2 | 55.1 | 54.9 | |
| $\eta(10^{-3} \text{N S/m}^2)$ | 130 | 95 | 98 | 100 | 93 | 102 | 100 | 92 | 95 | 99 | 102 | |
| P ₂ (克) | 2.1 | 34.5 | 30.2 | 27.9 | 32.4 | 35.0 | 35.2 | 27.5 | 25.5 | 28.0 | 26.7 | |

每一纤维素乙酸酯的乙酰化程度用 ASTM D-871(1970)规定的方法测定。

实施例 B-1

使用普通混合器用水离解软木亚硫酸盐溶解浆料(α -纤维素含量: 87.5%),用丙酮置换水后干燥,得到松散浆料。松散浆料的水含量被调整到5%。将5000份乙酸均匀地喷洒到100份生成的松散浆料上,随后在60°C下混合2小时进行预处理。将预处理后的浆料送入250份乙酸酐和4份硫酸的混合物中,该混合物预先在捏合器中制备并冷却到12°C,随后搅拌。

由于乙酸酐与浆料带入的水反应和乙酸酐与纤维素反应,捏合器中的物料产生热量积累。所以,物料的温度通过外部冷却冷却或加热来控制,以便在60分钟内温度从约16°C(开始)升高到77°C,然后物料在77°C下保持12分钟进行乙酰化。

然后,将10份20%的乙酸镁水溶液加到上述反应混合物中,借此使硫酸中和并使该体系达到含有过量乙酸镁的状态。如此中和的

反应混合物被转移到高压釜中。该表压为5公斤/厘米²($49 \times 10^4 \text{ Pa}$)的水蒸汽在搅拌下鼓入气密封闭状态的高压釜中,在约60分钟内使温度上升到150°C。该物料在150°C下保持50分钟,此后逐渐充入户外空气,使反应混合物的温度下降到100°C。

将乙酸的稀水溶液在激烈搅拌下加到反应混合物中,得到片状

纤维二乙酸酯，它被彻底洗和干燥。得到的纤维二乙酸酯的乙酰化程度为 56.3%，其聚合度为 178。

将上述方法制备的片状纤维二乙酸酯以浓度为 2% 溶于二氯甲烷/甲醇(重量比 9:1)混合物中，得到的溶液在真空下浓缩。将甲醇加到浓缩的溶液中形成沉淀，它被回收和充分干燥。此外制备的纤维二乙酸酯有很好的 KW 值，低到 86。

用以下方法测定纤维素二乙酸酯的过滤性。在 95% 丙酮水溶液中的 20% 纤维素二乙酸酯溶液通过给定的滤布进行过滤，即 2 层衬衣布(S618)和一层夹在其中的单面起绒法兰绒布(No. 9A)，在 30℃ 下恒压(即 2 公斤/厘米²， $19.6 \times 10^4 \text{Pa}$)下测定通过该布的滤液数量。用下式计算用作过滤性指标的 KW 值，KW 值越小意味着过滤性越好：

$$KW = [(2 - (P_2/P_1)) / (P_1 + P_2)] \times 10^4$$

其中 P_1 ：开始过滤后 20 分钟期间内回收的滤液的数量(毫升)，

P_2 ：开始过滤后 20 分钟到开始过滤后 60 分钟的 40 分钟期间内回收的滤液的数量(毫升)。

实施例 B-2

以与实施例 B-1 相同的方式通过乙酰化和老化(即水解)制备的纤维素二乙酸酯以浓度 2% 被溶于氯仿/甲醇(重量比 9:1)混合物中，用与实施例 B-1 相同的方式回收生成的纤维素二乙酸酯。如

此回收的纤维素二乙酸酯的 KW 值被测定,为良好的 KW 值,低到 115。

对比例 B-1

用与实施例 B-1 相同的方式通过乙酰化和老化制备的纤维素二乙酸酯被在如不溶于氯仿/甲醇混合物的情况下测试过滤性。其 KW 值高达 601,它意味着该纤维素二乙酸酯的过滤性差。

实施例 B-3

用与实施例 B-1 相同的方式由软木材亚硫酸盐溶解浆料制备纤维素二乙酸酯,并以浓度 2%溶于二氯甲烷/甲醇(重量比 9:1)混合物中。用与实施例 B-1 相同的方式回收生成的纤维素二乙酸酯,并进行过滤性测试。回收的纤维素二乙酸酯有良好的 KW 值,低到 68。

实施例 B-4

用与实施例 B-3 相同的方式通过乙酰化和老化制备纤维素二乙酸酯,并溶于乙酸/水(重量比 65:35)混合物中,然后用与实施例 B-1 相同的方式回收生成的纤维素二乙酸酯。测试回收的纤维素二乙酸酯的 KW 值。结果, KW 值为 188。

对比例 B-2

用与实施例 B-3 相同的方式制备纤维素二乙酸酯并对老化后没有溶解在任何溶剂中的情况下的过滤性进行测试。KW 值为 251。

此外,现在将描述与本发明的纤维素二乙酸酯有关的实施例。

按上述方法(i)至(v)测量组成糖化物的分析、沉降物数量、KIV值、不溶物总体积和光雾。

实施例 B-5 和 B-6

软木材亚硫酸盐溶解浆料(α -纤维素含量:87.5%)在水中分离,用丙酮置换水后干燥,得到松散浆料。将松散浆料的水含量调节到5.0%。将500份乙酸均匀地喷洒在100份生成的松散浆料上,随后在60℃下混合2小时,进行预处理和活化。将预处理和活化后的浆料送入含有250份乙酸酐、375份乙酸和4份硫酸的混合物中,该混合物已在捏合器乙酰化器中制备并冷却到12℃,随后搅拌。由于乙酸酐与浆料带入的水反应和乙酸酐与纤维素反应使捏合器乙酰化器的物料产生热量积累。所以,该物料的温度用外部冷却来控制,以致在60分钟内温度从约16℃(开始)上升到77℃,然后该物料在77℃下保持12分钟进行乙酰化。

然后,将10份20%乙酸镁水溶液加到上述反应混合物中,借此中和硫酸,使该体系处于过量乙酸镁的状态。如此中和的反应混合物被转移到高压釜中,用表压为5公斤/厘米²($49 \times 10^4 \text{Pa}$)的水蒸汽在搅拌下吹入气密封闭状态下的高压釜中,使物料温度在约60分钟内升至150℃。然后,该物料在150℃下保持50分钟,此后逐渐充入户外空气,使反应混合物的温度下降到100℃。将乙酸稀水溶液在激烈搅拌下加到该反应混合物中,得到片状纤维素二乙酸酯,它被回收,彻底洗涤和干燥。

用上述方法制备的片状态纤维素二乙酸酯以2%浓度溶于二氯甲烷/甲醇(重量比9:1)混合物中,得到的溶液在真空下被浓缩和蒸发到干燥,得到溶剂处理后的样品。

由相同的起始浆料得到乙酰化度和聚合度在表B-1实施例B-6行中描述的纤维素二乙酸酯。

表B-1中给出有关得到的溶剂处理后的样品的乙酰化程度、聚合度、组成糖化物分析结果等等。在该表中,在8K下的沉降物数量指在8000转/分、15°C下离心分离2%样品的丙酮溶液30分钟得到的沉降物数量,而50K指在50000转/分、15°C下离心分离2%样品的丙酮溶液3小时得到的沉降物数量(下文同)。

对比例B-3--B-5

用与实施例B-5类似的方式通过乙酰化和老化(即水解)由软木材亚硫酸盐溶解浆料制备各种纤维素二乙酸酯,除改变反应条件外。不用二氯甲烷/甲醇混合物进行处理。

表B-1给出得到的纤维素二乙酸酯的乙酰化程度、聚合度、组成糖化物的分析结果。

表 B-1

| | 实施例 | | 对比例 | | |
|-----------------------------|--|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| | B-5 | B-6 | B-3 | B-4 | B-5 |
| 乙酰化程度 (%) | 54.98 | 56.69 | 55.90 | 55.80 | 54.98 |
| 聚合度 | 178.8 | 186.9 | 165.8 | 177.0 | 178.8 |
| 纤维素二乙酸酯的组成糖化物 (% (摩尔)) | Xyl Man Glc 0.8 2.5 96.7 | 1.3 5.0 93.8 | 1.4 5.2 93.4 | 1.3 3.3 95.4 | 0.9 2.6 96.5 |
| 8 K 时的沉降物数量 (%) | 0.16 | 0.12 | 0.69 | 0.70 | 0.37 |
| 50 K 时的沉降物数量 (%) | 1.10 | 2.40 | 2.60 | 2.13 | 1.23 |
| 50 K 时沉降物的组成糖化物 (% (摩尔)) | Xyl Man Glc 4.5 11.1 84.4 | 3.7 16.5 79.8 | 3.9 17.3 78.8 | 4.0 17.5 78.5 | 5.6 9.2 85.2 |
| 8 K 时的沉降物数量 | 14.5 | 5.0 | 26.5 | 32.7 | 30.1 |
| 50 K 时的沉降物数量 | | | | | |

注 与组成糖化物有关的每一缩写含义如下 (下文表相同)

Xyl: 木糖

Man: 甘露糖

Glc: 葡萄糖

实施例 B-7-B-9

用与实施例 B-5 类似方式通过乙酰化和老化,由软木材亚硫酸盐溶解浆料(α -纤维素含量:87.5%)制备片状纤维素二乙酸酯,并以浓度为 2% 溶于二氯甲烷/甲醇(重量比 9:1)混合物中。然后,将得到的溶液在真空中浓缩和蒸发,得到经溶剂处理的样品。

由相同的起始浆料,得到具有表 B-2 中实施例 8 或 9 行描述的乙酰化程度和聚合度的纤维素二乙酸酯。

表 B-2 给出与得到的纤维素二乙酸酯有关的乙酰化程度、聚合度、组成糖化物的分析结果等。

对比例 B-6--B-8

用与实施例 B-5 类似的方式通过乙酰化和老化,由软木材亚硫酸盐溶解浆料(α -纤维素含量为 87.5%)制备纤维素二乙酸酯,除反应条件改变外,不用二甲烷/甲醇混合物处理。

表 B-2 给出如此得到的纤维素二乙酸酯的乙酰化程度、聚合度和组成糖化物的分析结果。

表 B-2

| | 实施例 | | | | 对比例 | | | |
|-------------------------------|----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | B-7 | B-8 | B-9 | B-6 | B-7 | B-8 | B-9 | B-6 |
| 乙酰化程度 (%) | 56.30 | 56.50 | 56.69 | 56.69 | 55.80 | 54.98 | 54.98 | 54.98 |
| 聚合物 | 188.0 | 179.4 | 186.9 | 186.9 | 177.0 | 178.8 | 178.8 | 178.8 |
| 纤维素二乙酸酯的组成糖化物 [% (摩尔)] | Xyl 3.7 95.4 | 0.9 4.7 94.5 | 1.3 5.0 93.8 | 1.3 5.0 93.8 | 1.3 3.3 95.4 | 0.9 2.6 96.5 | 0.9 2.6 96.5 | 0.9 2.6 96.5 |
| K W | 82 | 107 | 115 | 115 | 985 | 472 | 472 | 472 |
| 50 K 时的沉降物数量 (%) | 1.50 | 1.92 | 2.40 | 2.40 | 2.13 | 1.23 | 1.23 | 1.23 |
| 50 K 时沉降物的组成糖化物 [% (摩尔)] | Xyl 4.5 12.0 83.5 | 4.6 13.0 82.4 | 5.7 17.9 76.4 | 5.7 17.9 76.4 | 4.0 17.5 78.5 | 5.6 10.2 84.2 | 5.6 10.2 84.2 | 5.6 10.2 84.2 |

实施例 B-10—B-12

用与实施例 B-5 类似方式通过乙酰化和老化,由软木材亚硫酸盐溶解浆料(α -纤维素含量为 87.5%)制备片状纤维素二乙酸酯,并以浓度为 2.0%溶于二氯甲烷/甲醇(重量比 9:1)混合物。然后得到的溶液在真空中浓缩和蒸发干燥,得到经溶剂处理的样品。

由相同的起始浆料,得到具有表 B-3 中实施例 11 或 12 行中描述的乙酰化程度和聚合度的纤维素二乙酸酯。

表 B-3 给出得到的纤维素二乙酸酯的乙酰化程度、聚合度、组成糖化物的分析结果等。

按上述方法(iv)测量不溶物的总体积,具体如下:得到的纤维素二乙酸酯以浓度为 1%溶于含有 4.9% 硫氰酸铵、4.7% 水和 89.4% 丙酮的电解质溶液中。然后,用 Coulter[®] multisizer, II 型(由 Coulter 电子公司制造)分析 2 毫升该溶液中所含不溶物的粒度分布,以便计算粒度范围为 5.04—64.0 微米的不溶物的总体积。结果,对于实施例 10—12 中得到的每一种纤维素二乙酸酯,在 2 毫升每一溶液中粒度范围 5.04—64.0 微米的不溶物的总体积为 5×10^{-6} 毫升或 5×10^{-6} 毫米或以下。因此,该纤维素二乙酸酯是含有极少量不溶物的纤维素二乙酸酯。

对比例 B-9——B-11

用与实施例 B-5 类似方式通过乙酰化和老化,由软木材亚硫

酸盐溶解浆料制备各种纤维素二乙酸酯,除改变反应条件外。不用二氯甲烷/甲醇混合物进行处理。

表 B-3 给出得到的纤维素二乙酸酯的乙酰化程度、聚合度、组成糖化物的分析结果等。

对于对比例 B-9—B-11 中得到的每一种纤维素二乙酸酯,每一 2 毫升溶液中含有的粒度范围为 5.04—64.0 微米的不溶物的总体积为 14×10^{-6} 毫升或 14×10^{-6} 毫升以上,因此溶液中含有极大不溶物。

表 B-3

| | 实施例 | | | 对比例 | | |
|---|----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | B-10 | B-11 | B-12 | B-9 | B-10 | B-11 |
| 乙酰化程度 (%) | 56.50 | 56.30 | 56.69 | 56.50 | 56.20 | 54.98 |
| 聚合物 | 179.4 | 188.0 | 186.9 | 188.0 | 168.0 | 178.8 |
| 纤维素二乙酸酯的组成糖化物 (% (摩尔)) | Xyl 4.7 94.5 | 0.9 3.7 95.4 | 1.3 5.0 93.8 | 0.9 3.7 95.4 | 1.2 3.0 95.8 | 0.9 2.6 96.5 |
| 不溶物体积 (10 ⁻⁶ 立方厘米 / 2 毫升) | 4.192 | 3.868 | 4.078 | 18.339 | 22.375 | 14.447 |
| 50 K 时的沉降物数量 (%) | 1.92 | 1.50 | 2.20 | 1.30 | 2.03 | 1.23 |
| 50 K 时沉降物的组成糖化物 (% (摩尔)) | Xyl 4.6 13.0 82.4 | 4.5 12.0 83.5 | 5.7 17.9 76.4 | 5.3 10.4 84.3 | 3.8 17.0 79.2 | 5.6 10.2 84.2 |

实施例 B-13--B-15

用与实施例 B-5 类似的方式通过乙酰化和老化,由软木材亚硫酸盐溶解浆料(α -纤维素含量:87.5%)制备片状纤维素二乙酸酯,并以浓度 2%溶于二氯甲烷/甲醇(重量比 9:1)混合物中。然后,得到的溶液在真空中被浓缩和蒸发干燥,得到经溶剂处理的样品。

由相同的起始浆料,得到每个有表 B-4 中实施例 14 或 15 行中描述的乙酰化程度和聚合度的纤维素二乙酸酯。

表 B-4 给出得到的纤维素二乙酸酯的乙酰化程度、聚合度、组成糖化物的分析结果等。这些实施例中制备的每一种纤维素二乙酸酯都有很优良的光雾值,20 或 20 以下以及优良的透明性。

对比例 B-12-B-14

用与实施例 B-5 类似的方式通过乙酰化和老化,由软木材亚硫酸盐溶解浆料(α -纤维素含量:87.5%)制备各种纤维素二乙酸酯。不用二氯甲烷/甲醇混合物进行处理。

表 B-4 给出得到的纤维素二乙酸酯的乙酰化程度、聚合度、组成糖化物的分析结果等。在这些对比例中得到的纤维素二乙酸酯的光雾值高达 27.1-41.4。

表 B-4

| | 实施例 | | | | 对比例 | | | |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------|-------|-------|
| | B-13 | B-14 | B-15 | B-12 | B-13 | B-14 | B-15 | B-12 |
| 乙酰化程度 (%) | 54.98 | 56.50 | 56.19 | 56.69 | 55.80 | 54.98 | 54.98 | 54.98 |
| 聚合度 | 178.8 | 179.4 | 193.4 | 186.9 | 177.0 | 178.8 | 178.8 | 178.8 |
| 纤维素二乙酸酯的组成糖化物 (% (摩尔)) | 0.9 | 1.3 | 0.9 | 1.3 | 1.3 | 0.9 | 1.3 | 0.9 |
| | 3.7 | 5.0 | 3.7 | 5.0 | 3.3 | 3.7 | 5.0 | 3.3 |
| | 95.4 | 93.8 | 95.4 | 93.8 | 95.4 | 96.5 | 93.8 | 95.4 |
| 光雾 | 18.6 | 18.4 | 19.2 | 37.5 | 41.4 | 27.1 | 37.5 | 41.4 |
| 50 K时沉降物数量 (%) | 1.10 | 2.20 | 1.67 | 2.40 | 2.13 | 1.23 | 2.40 | 2.13 |
| 50 K时沉降物的组成糖化物 (% (摩尔)) | 4.5 | 5.7 | 2.1 | 3.7 | 4.0 | 5.6 ¹⁴ | 3.7 | 4.0 |
| | 11.1 | 17.9 | 10.1 | 16.5 | 17.5 | 10.2 | 16.5 | 17.5 |
| | 84.4 | 76.4 | 87.9 | 79.8 | 78.5 | 84.2 | 79.8 | 78.5 |

实施例 B-16

用与实施例 B-5 类似的方式通过乙酰化和老化,由软木材亚硫酸盐溶解浆料制备片状纤维素二乙酸酯,并以浓度 2% 溶于二氯甲烷/甲醇(重量比 9:1)混合物中。然后,得到的溶液在真空中被浓缩和蒸发干燥,得到经溶剂处理的样品。表 B-5 给出得到的纤维素二乙酸酯的乙酰化程度、聚合度、组成糖化物的分析结果等。

对于在该实施例中得到的纤维素二乙酸酯,50K 时沉降物中的甘露糖的含量占其中木糖、甘露糖和葡萄糖的总摩尔分数的 11.1%,而在 8K 时沉降物中的甘露糖的含量占其中木糖、甘露糖和葡萄糖的总摩尔分数的 2.3%。这表明,在本发明的纤维素二乙酸酯中,葡甘露聚糖乙酸酯含在构成不溶物的相对小粒度的颗粒中。换句话说,在本发明的纤维素二乙酸酯中构成不溶物的葡甘露聚糖乙酸酯的粒度是极小的。

对比例 B-15 和 B-16

用与实施例 B-5 类似的方式通过乙酰化和老化,由软木材亚硫酸盐溶解浆料(α -纤维素含量:87.5%)制备各种纤维素二乙酸酯,除改变条件外。不用二氯甲烷/甲醇混合物进行处理。

表 B-5 给出得到的纤维素二乙酸酯的乙酰化程度、聚合度、组成糖化物的分析结果等。

在这些对比例中得到的每一种纤维素二乙酸酯中,8K 时沉降

物中的甘露糖含量大于实施例 B-16。因此,很清楚,在这些对比实施例中得到的每一种纤维素二乙酸酯中构成不溶物的葡甘露聚糖乙酸的颗粒大于实施例 B-16 得到的纤维素二乙酸酯的结果。

表 B-5

| | 实施例 | | 对比例 | |
|-----------------------------|----------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|
| | B-16 | B-15 | B-16 | B-15 |
| 乙酰化程度 (%) | 54.98 | 56.69 | 54.98 | 54.98 |
| 聚合度 | 178.8 | 186.9 | 178.8 | 178.8 |
| 纤维素二乙酸酯的组成糖化物 (% (摩尔)) | Xyl 2.6 96.5 | 1.3 5.0 93.8 | 0.9 2.6 96.5 | 0.9 2.6 96.5 |
| 8 K 时沉降物数量 (%) | 0.16 | 0.29 | 0.16 | 0.37 |
| 8 K 时沉降物的组成糖化物 (% (摩尔)) | Xyl 26.5 2.3 71.2 | 30.3 15.8 53.9 | 26.5 2.3 71.2 | 18.5 7.8 73.7 |
| 50 K 时沉降物数量 (%) | 1.23 | 2.40 | 1.23 | 1.23 |
| 50 K 时沉降物的组成糖化物 (% (摩尔)) | Xyl 4.5 11.1 84.4 | 3.7 16.5 79.8 | 4.5 11.1 84.4 | 5.6 10.2 84.2 |

实施例 B-17-B-19

软木材亚硫酸盐溶解浆料(α -纤维素二乙酸酯含量:87.5%)在水中离解,用丙酮置换水后干燥,得到松散浆料。松散浆料的水含量被调节到5.0%。将500份乙酸均匀喷洒在100份生成的松散浆料上,随后在60℃下混合2小时进行预处理和活化。经预处理和活化的浆料送入含250份乙酸酐、375份乙酸和4份硫酸的混合物中,该混合物已在捏合器乙酰化器中制备并冷却到12℃,随后搅拌。由于乙酸酐与浆料带入的水反应和乙酸酐与纤维素反应,使捏合器乙酰化器中的物料产生热量积累。所以,通过外部冷却来控制物料的温度,以致在60分钟内温度从约16℃(开始)升高到77℃。然后该物料在77℃下保持12分钟进行乙酰化。

然后,将10份20%乙酸镁水溶液加到反应混合物中,借此中和硫酸,并使体系达到含过量乙酸镁的状态。如此中和的反应混合物被转移到高压釜中,在搅拌下将表压为5公斤/厘米²($49 \times 10^4 \text{ Pa}$)的水蒸汽鼓入气密封闭状态的高压釜中,使物料温度在约60分钟内升到150℃。然后,该物料在150℃下保持50分钟,此后逐渐充入户外空气,使反应混合物的温度下降到100℃。在激烈搅拌下将乙酸的稀水溶液加到反应混合物中,得到片状纤维素二乙酸酯,回收,彻底洗涤和干燥。

用上述方法制备的片状纤维二乙酸酯以浓度2%溶于二氯甲烷/甲醇(重量比9:1)混合物中。然后,得到的溶液在真空中被浓缩和蒸发干燥,得到经溶剂处理的样品。

由相同的起始浆料,得到有表B-6中实施例18或19中描述的乙酰经程度和聚合度的纤维素二乙酸酯。

表B-6给出得到的纤维素二乙酸酯的乙酰化程度、聚合度组成糖化物的分析结果、8K时沉降物数量和组成糖化物的分析结果、50K时沉降物的数量和组成糖化物的分析结果、KW值、不溶物体积和光雾值。

表 B-6

| | 实施例 | | | |
|----------------------------------|-------|-------|-------|------|
| | B-17 | B-18 | B-19 | |
| 乙酰化程度 (%) | 54.98 | 56.30 | 56.50 | |
| 聚合度 | 178.8 | 188.0 | 179.4 | |
| 纤维素二乙酸酯的组成 | Xyl | 0.8 | 0.9 | 0.9 |
| 糖化物 (% (摩尔)) | Man | 2.5 | 3.7 | 4.7 |
| | Glc | 96.7 | 95.4 | 94.5 |
| 8 K 时沉降物数量 (%) | 0.16 | 0.15 | 0.16 | |
| 8 K 时沉降物的组成糖化 | Xyl | 26.5 | 28.2 | 27.8 |
| 物 (% (摩尔)) | Man | 2.3 | 3.0 | 2.9 |
| | Glc | 71.2 | 68.8 | 69.3 |
| 50 K 时沉降物数量 (%) | 1.10 | 1.50 | 1.92 | |
| 50 K 时沉降物的组成糖 | Xyl | 4.5 | 4.5 | 4.6 |
| 化物 (% (摩尔)) | Man | 11.1 | 12.0 | 13.0 |
| | Glc | 84.5 | 83.5 | 82.4 |
| 8 K 时沉降物数量 50 K 时沉降物数量 | 14.5 | 10.0 | 9.4 | |
| K W | 109 | 82 | 107 | |
| 不溶物体积 (10^{-6} 立方厘米/ 2 毫升) | 3.987 | 3.868 | 4.192 | |
| 光雾 | 18.6 | 18.4 | 19.5 | |

已如此描述了本发明，很显然可在许多方面有所改变。不认为这样一些改变会违背本发明的精神和范围。所有这些改变对于本专业熟练的技术人员来说都是很显然的，打算把这些改变包括在所附权利要求的范围内。